

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-015902

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 07-182213

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1995

(72)Inventor : MATSUMURA YASUO

SATO SHUJI

NAKAGAWA ERIKO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the control of particle size distribution and to ensure satisfactory developing performance and transferability by mixing a bonding resin with a colorant in a solvent immiscible with water and dispersing the resultant compsn. in an aq. medium in the presence of a specified hydrophilic inorg. dispersant.

CONSTITUTION: A bonding resin is mixed with a colorant in a solvent immiscible with water, the resultant compsn. is dispersed in an aq. medium in the presence of a hydrophilic inorg. dispersant having 10-50m²/g BET specific surface area coated with a polymer having carboxyl groups and the solvent is removed from the resultant suspension by heating and/or under reduced pressure. Silica, alumina, titania, calcium carbonate, magnesium carbonate, tricalcium phosphate, clay, diatomaceous earth or bentonite may be used as the inorg. dispersant. The polymer having carboxyl groups is typically acrylic acid resin, methacrylic acid resin, fumaric acid resin or maleic acid resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3344169

[Date of registration] 30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁴	G 03 G 9/087	識別記号	庁内整理番号	F I	技術的示箇所
				G 03 G 9/08	3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)					
(21) 出願番号	特願平7-182213	(71) 出願人	000005488		
		富士ゼロックス株式会社			
(22) 出願日	平成7年(1995) 8月27日	(72) 発明者	松村 保雄		
		神奈川県南足柄市竹松1800番地	富士ゼロックス株式会社内		
		佐藤 修二			
		神奈川県南足柄市竹松1800番地	富士ゼロックス株式会社内		
		中川 江利子			
		神奈川県南足柄市竹松1800番地	富士ゼロックス株式会社内		
		(74) 代理人	弁理士 渡部 剛 (外1名)		

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合には、高面質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 静電荷像現像用トナーの製造方法は、着色剤と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの珪水性無機分散剤および粘着調整剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させ、次いで加熱および/または減圧により溶剤を除去することによって製造された粒子よりなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法等、静電潜像を経て画像情報を実現する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、感光工程により感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で現像し、トナー像の転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤とがあるが、そのトナーの製造は、通常、熱可塑性樹脂を原料、帯電制御剤、ワックス等の融型剤と共に溶融混練し、冷却後、微粉化し、さらに分級する遊粉粉砕法が使用されている。これ等のトナーには、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子が添加されトナー粒子表面

(2)

2

に付着させる。

【0003】 通常の遊粉粉砕法では、トナーの形状およびトナーの表面構造は不定形であり、使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により微妙に変化するものの、意図的なトナー形状および表面構造の制御は困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いたトナーの場合、現像機における機械力などにより、さらに粉砕されて微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりするものとがしばしば生じる。これらの影響により二成分現像剤においては、微粉がキャリア表面に固着して現像剤の帯電劣化が加速されたり、一成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナーの飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じ易くなった。また、ワックス等の融型剤を内添してトナー化する場合は、熱可塑性樹脂との組み合わせによって、表面に融型剤が露出して現像に際して種々の影響を与えることが多い。特に高分子成分により弾性が付与された、やや粉砕しにくい樹脂とポリエチレンワックスとの組み合わせでは、トナー表面に、ポリエチレンの露出が多みられる。これらは定着時の融型性や感光体上から転写トナーを除去するクリーニング性の点では有利であるものの、表面のポリエチレンワックスが機械力により容易に移行するために、現像ローラー、感光体およびキャリアの表面汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

【0004】 また、トナー形状が不定形であることにより、流動性助剤の添加によっても流動性が十分でなく、使用中に機械力によりトナー表面の微粒子がトナー内部に移動して、経時的に流動性が低下し、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用する

と、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐために、さらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点の発生や微粉粒子の飛散を生じるとの問題が生じる。【0005】 一方、遊粉粉砕したトナーを球形化する

(2)

2

と、機械力による形状変化が生じ難くなり、また、流動性助剤のトナー表面内部への移動の影響も少なくなるため、耐久性が高まる。また、通常、現像や転写工程における粒径選別性が緩和されるために、現像剤の特性が高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に戻して再使用するトナーサイクル現象では、現像剤の耐久性に改善効果が高い。また、完全に球形化しなくても、粉砕法により得られるトナーの表面を得るかにしたり、突起部を丸めるように変形させても類似の効果が得られることが多い。トナーの球形化または変形化処理の例としては、ハイブリダイザー等による機械力によるものや、熱風処理などの乾式処理方法が一般的である。しかしながら、前者は単位重量当りの処理時間が多くかかりすぎたり、熱可塑性樹脂の種類によっては、十分に球形化が進まないなどの問題があり、また、後者は、処理時

50

に通常300℃以上の高温が必要であり、樹脂の分解や酸化が生じるために帯電性に異常が生じやすく、また、処理効率を高めるようにすると、トナー粒子間の合が追いつかず、大粒に移動する等の問題がある。

【0006】球状トナーを得る他の方法として、トナー成分を揮発性溶剤に含ませ、分散安定剤を含む水と混合して乳化させて球状トナーを得る方法（特開昭63-215664号公報）、着色剤を含む吐出媒体（特開昭63-5664号公報）、着色剤を吐出媒体中に溶解して分散媒水溶性無機炭化合物粉末を分散安定剤として使用して分散させた後、懸濁重合する方法（特開平4-195153号公報）など種々の方法が提案されている。しかしながら、これらの方法は、形状の制御性及び度分布の制御性の点で問題があり、未だ十分なものではない。

[0007]

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、混雑粉砕法によるトナリー形状化による上記の問題点を解消することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、二成分現像剤とトナー形状と表面組成が構造の制御により用いた場合、トナー形状および感光体の汚染の低減と実現し、安定した帯電性、クリーニング性と、キャリアアおよび感光体の汚染の低減と実現し、安定した帯電性を示し、また、一成分現像剤として用いた場合、トナー形状と表面組成が構造の制御により、現像ロールおよび感光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性により安定した画像特性を実現し、さらにクリーニング性により安定したトナリーを現像機に順して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能な静電写真現像用トナリー、およびその製造方法を提供することにある。

[0000]

【問題】を解決するための手段）本発明の静電荷像現用剤とトナーの製造方法の第１のものとは、結着樹脂と着色剤と水を水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体に被覆されたＢＥＴ比表面積１０ないし５０ m^2/g の水溶性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去する工程を用いる工程を有することを特徴とする。本発明の静電荷像現用剤は、水和した結着樹脂と着色剤とを含有する重合体として、結着樹脂と着色剤とを水和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体に被覆されたＢＥＴ比表面積１０ないし５０ m^2/g の水溶性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を高濃度で希釈して乾燥する工程、および得られた乾燥凝縮物から加熱および／または減圧により溶剤を除去する工程を用いることを特徴とする。本発明の静電荷像現用剤とトナーの製造方法の第３のものとは、結着樹脂と着色剤とを水和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体に被覆されたＢＥＴ比表面積１０ないし５０ m^2/g の水溶性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液の高濃度で希釈して乾燥する工程、および得られた乾燥凝縮物から加熱および／または減圧により溶剤を除去する工程を用いることを特徴とする。

表面積 1.0 ないし 50 m^2 / g の吸水性能無機分散剤および粘度調整剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を去る工程を有することを特徴とする。

【0009】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合した後、得られた組成物からカルボキシシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10⁴ないし50⁴ m²/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させ、得られた懸濁液から加熱により溶剤を除去するので、得られたいは球形のものとなる。

[0010] この場合、溶剤蒸発時の配子の合一—を効果的に抑制するためには、結着樹脂と着色剤とを水と溶解した溶剤中に混合し、上記無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させられ、得られた水性水系媒体中で希釈し、その後加熱および/または減圧により溶剤を除去するが効果的である。また、上記無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる際に、無機分散剤の存在下に粘度調節剤を追加することによって増粘性を調整できるとも、分散剤の合一—に對して増粘剤が有効に働き、高い熔質密度においても粒相分離を抑制できると共に、分散剤の合一—および短径分布を制御できるともなる。また、分散処理により得られる水系媒体で希釈する場合でも、粘度調節剤の使用により、粘度調整が可能となる。したがって、本発明は、水系媒体で希釈される場合に、粘度調節剤を用いることが好ましい。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。
本発明では、まず初期の工程において、結晶相増と着色とを混合するが、混合は水と混和しない、無相図5-2-1とが必要である。何故なら、例えば43号公報に開示されているようなアルミニウムを塩素性とする水混和性有機溶剤を用いて混合すると、疎水性リソリカを併用した混合等においてはその分散性、有利であるもの、媒材により軟化したそのナノ粒子の合一が生ずるため、媒材を防止し、ナノ構造をかなり低下させなければならない。結晶相を防止することができないからである。

【0012】本発明において、水と混和しない溶剤としては、室温で水に対する溶解度が30%以下のものを意図し、具体的には、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等、あるいは、ジエチルメタノール、クロロホルム等のエーテル系溶剤、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭素系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルセルロース、メタクリレート等のアクリル系溶剤、またそれ等を混合したもの等をおけることができる。

【0013】本発明において結着樹脂としては、公知のものならば何知なるものでも使用することができる。具体的には、熱可塑性樹脂、例えば、スチレン、パラクロースチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノブ

アクリル酸ワリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、メタクリル酸ワリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ワリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の不飽和結合を有するエスエーテル類、ビニルアルコール、メタクリロニトリル等の不飽和結合を有するニトリル類、ビニルメチルエーテル類、ビニルメチルアクリルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルブタジエン、ビニルメチルシクロペンタジエン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体を適用した重合体またはその重合体、またはこれらに混合物を添加した重合体、また、さらにはアロキポキ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル系樹脂、これら樹脂に前記ビニル系樹脂を重合したもので、これら重合体の存在によって得られるグラフト重合体を使用することによって、このことが、

【0014】着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、バーナートオレンジ、グアットチヤンブラック、バーナートレッド、ブリアンオレンジ、レゾノンレッド、バルカントレッド、ロッド、オイルレッド、レザノンレッド、リゾールレッド、ローズダミンBーキ、レーキレッドC、ローズベガル、アエリソール、ウルトラマラインブルー、カポイルブルー、メタランブルークロリド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリー、マラカイトグリーンキヤサレーン類と添加することが出来る。

【0015】本発明においては、上記特許等諸語には、必要に応じて、雄性体、帶電陽離子、雌性体や陰核と必要に応じて、雄性体、帶電陽離子、雌性体や陰核として含有することができ、変性体としては、フェアライト、マグネサイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、ランタン等の金属またはそれらの合金、またはこれら金属を含む化合物をあげることができる。帯電陽離子としては、4級アミンモニウム塩化合物、ニコロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロム等の酸体からなる染料、トリフェニルメタン系染料等、公知のものをあげることでできる。

【0016】また、糖型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化するシリコーン樹脂、オレフィン酸アミド、リン酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、カルバートワックス、タリスワックス、キャンデラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス、ミツロウ等の動物系ワックス、モンタンワックス、オクタライト、セレンシ、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュワックス、マイクロジュエリウム等の鉱物・石油系ワックス、およびそれ等の変性体も使用できる。これら糖型剤

キを使用する場合、一般には、カルナバウィックスやキレンデナウィックスのような極性の大きなロウエステルを含む含有ワックスの場合、トナー粒子表面におけるワックス成分の放出量が大きく、逆に、ポリエチンワックスやパライフィンワックスのように極性の小さいワックスの場合には、表面への放出量が減少する傾向にあるが、本稿の発表においては、トナー粒子表面におけるこの極性の差は、表面への放出量が小さくなる。なお、トナー表面においての極性の差は、定性的には非定量的電子顕微鏡観察でききる。The Annual Conference of Japan Hard Copy f

【0017】上記の成分からと混和しない溶剤に加え、例えば、ポリアルコール等の溶剤混合により混合した後、得られる重合体は次工程において、カルボキシル基を有する水溶性の炭酸塩として炭酸カルシウムの存在下に水系中で分散され、水溶液媒体として使用し得られる。炭酸カルシウムが、水と混和する溶剤またはさらに分散剤を加えてもよい。このような炭酸水溶性剤としては、メタノール、エタノール、他のアルコールやアセトンのような低沸点の炭酸塩が、BET比表面積が10ないし50 m²/gの範囲にあることが必要である。BET比表面積が10 m²/gより小さくなり、炭酸カルシウムが、炭酸水溶性炭酸塩の1次粒子が小さくなり、通過して分散安定化効果が小さくなり、集塊が発生した。トナーの粒度分布が著しく広くなりやすい。また、50 m²/gより大きい場合には、速乾性粒子の結着剤中に親水性無機炭酸塩が容易に埋没し、酸、アルカリ等と親水性無機炭酸塩を溶解除去する操作の後にも、熱安定性粒子中に残存するため、帯電性、定着性、くもりなどがある。

【0018】本発明において使用する親水性無機分散剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ペントナイト等が使用できるが、特に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムが好ましい。

【0019】本発明においては、これらの親水性無機分散剤は、その粒子の表面がカルボキシル基を有する重合体で被覆されていることが必要である。それにより水中で親水性無機分散剤が、一次粒子になり易くなり、親水性無機分散剤の懸濁液と表面への分散が均一化するため、結果的にトナーの粒径分布を狭くすることができ

【0020】カルボキシ基を有する重合体としては、PVPPO法等による数平均分子量で1000~200000程度のもが使用できる。極端に分子量が高いと、懸濁粒子表面への付着性が強すぎて、粒子中に埋没し、また、分子量が低すぎると分散性に対する害害が少なくな

ビル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキ
 シル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ
 クリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタク
 リル酸2-エチルヘキシル等の不飽和結合を有するエス
 テル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不
 飽和結合を有するニトリル類、ビニルメチルエーテル、
 ビニルメチルアクリルエーテル等のビニルエーテル類、ビ
 ニルメイルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルプロ
 ペルメイルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレ
 ン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体を用いた重
 合体または共重合体、またはこれらに混合物等があげら
 れ、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウ
 レタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリウ
 テール樹脂等の非ビニル系縮合樹脂、これら縮合樹脂に
 前記ビニル系樹脂を混合したもの、これら重合体の存在
 下でビニル系単量体を重合することによって得られるグ
 ラフト重合体等を使用することができ、

【0014】着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、スレンイエロー、キノリッドイエロー、バーメントオレンジGTT、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、クオッチャングレッド、バーメントオレンジ、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リゾルレッド、ロダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラリンブルー、カルコイルブルー、メチレンブルー、クロロリド、フタロシアニブル、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレニド等をあげることができる。

【0015】本発明においては、上記接着樹脂には、必要に応じて、磁性体、帯電制御剤、離型剤等を内添し、また、含有させることができる。磁性体としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの金属またはそれ等の合金、またはそれ等金属を含む化合物をあげることができる。帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロム等の錯体からなる染料、トリフェルメタレン系顔料等、公知のものをあげることができる。

【0016】また、糖型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化するシリコーン樹脂、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、カルナウバワックス、タイスワックス、キャズデリタワックス、モロウ、ホホバ油等の植物油系ワックス、ミゾウ等の動物系ワックス、モンタワックス、オゾンケイタリ、セレン、パラフィンワックス、マイタクリスタリタワックス、フィッシュヤートロブシユワックス等の鉱物・石油系ワックス、およびそれ等の混合物が使用できる。これら糖型剤

水性無機分散料および有機無機分散料を、
この分散させる工程、
から工程、および得ら
れた生により陰剤を除
く。

着色剤と水を混和し、分散液の存在下に機械分散剤をさらに加へた状態をさらに攪拌する。

また、上記現水性分散液を水に添加すると、分散時温度においても粘度が低下する。分散後の合を一時的に冷却して、その中でより好ましい。詳細に説明する。本発明は、結着樹脂と着色剤とを混合した分散液により得られた感熱性複写用塗布層のトナーとして使用する。以下、特開昭52-95870号公報を以て例示する。本発明は、感光性樹脂と着色剤とを混合した分散液により得られた感熱性複写用塗布層のトナーとして使用する。以下、特開昭52-95870号公報を以て例示する。本発明は、感光性樹脂と着色剤とを混合した分散液により得られた感熱性複写用塗布層のトナーとして使用する。以下、特開昭52-95870号公報を以て例示する。

粒子の各一が生じ
り低下させなければ
うである。

メタン、クロホルム、水素系溶剤、酢酸エチルのエステル系溶剤等のメチルエーテル系溶剤、メチルエーテル等のネイトン系溶剤をあげることができ

旨としては、公知の
ることである。具
マサレン、パラクロ
のサチレン類、アク
アクリル酸n-ブロ

[illegible][illegible]

とする水混和性有機溶剤を用いて塗

[illegible]

に通常30.0℃以上の高温が必要であらう。酸化が生じるために荷電性に真鍮が生じ、処理効率が高まるようとする、トナー粒子大、粒度分布が大目に大粒径側に移動する。【0006】球状トナーを得る他の方法と分散成分を溶解性溶媒に含有せ、分散安定剤として乳化させて球状トナーを得る方法5.6.6.4.公報）、着色剤を含む増量媒体分散剤と、難溶性無機複合物粉末を分散安定剤と含有させた後、懸濁重合する方法（特開平9-34036号）など種々の方法が提案されて3公報）から、これらの方法の制御可能性の点で問題があり、未だ十分のものであ

【0007】
 【發明が解決しようとする課題】本發明は、上記のトナーの上記の欠点、およびトナーと上記の問題点を解消することを目的とし、二である。すなわち、本發明は、トナーに用いた結合、トナー形状と表面組成構成良好な現像性、転写性、定着性、クリヤーおよび感光体の汚染の低減を實現する電性を示し、また、一成分型薬剤としてトナー形状と表面組成構成の制御により、感光体の汚染を防止し、良好な現像性、クリーニング性により安定した画質實現し、さらにクリーニングにより回復され、機に原に再使用する場合にも、画質實現に役立てることが可能な静電物質の現像、及びその形成方法を提案することにある。

【0008】

[illegible]

る。本発明において使用されるカルボキシ基を有する重合体の具体例としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等が代表的なものとしてあげられ、これらに修飾するモノマーであるアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の単体重合体のみならず、それらを他のビニルモノマーと共重合させた重合体を使用することもできる。また、カルボキシ基は、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の塩形態になってもよい。上記親水性無機分散剤の粒子表面をこれらカルボキシ基

【0021】本発明においては、上記の水系媒体中に、さらに粘度調整剤を添加してもよい。粘度調整剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等をあげることができる。一般に2〜40重量%までの範囲で添加するのが好ましい。また、分散安定性を高めるために、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェニルエチレングリコール系、多価アルコール系等の非イオン界面活性剤等が使用できる。

【0022】本発明において、分散処理は、上記表面被覆された親水性無機分散剤を水性媒体中に、0.05重量%〜5.0重量%、より好ましくは、0.2重量%〜3.0重量%の範囲の濃度になるように含有させ、攪拌することによって行えばよい。親水性無機分散剤の添加は、あらかじめ水系媒体中に添加していてもよいが、* スチレン-*n*-ブチルメタクリレート樹脂 (共重合比80:20、三洋化成社製) (Mn=9000、Mw=120000、Tg=62℃) ポリエチレンワックス微粉末 (分子重8000) (商品名:800P、三井石油化学社製) カーボンブラック (BPL、キャボット社製) 顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製) 酢酸エチル

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリエチレンポリコーン (#1000、和光純薬社製) 20%およびアクリル酸-*n*-ブチルアルコール混合物 (平均分子量4000) 1%で被覆したBET比表面積18m²/gの炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製) 0.3%を含む水溶液1500gに

50 得られた懸濁液における粒子は、5μm以下の数百分率により体積平均粒子径7.5μmの粒子を形成させた。攪拌したBET比表面積18m²/gの炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製) 0.3%を含む水溶液1500gに

* 粒径分布を制御するために分散処理の間に逐次添加してもよい。攪拌は、例えば、ホモミキサー等の攪拌手段によって行うことができ、それによって上記組成物が微粒子状に懸濁した懸濁液が得られる。

【0023】上記のようにして得られた懸濁液は、所望に応じて水系媒体によって希釈する。水系媒体としては純水が好ましい。希釈は、希釈後のトナー濃度が2〜40重量%の範囲になるように行うのが望ましい。それによりトナー-粒子の割合を効果的に防止することができる。

【0024】次いで、得られた懸濁液を、最終の工程において、加熱および/または減圧して溶剤を除去する。加熱は乾かすか、または、一般に50℃〜90℃の温度で1〜6時間保持することによって行うのが好ましい。また、減圧は、6.1×10⁴Pa (460mmHg) までが好ましい。溶剤が蒸発により除去された後、懸濁液を冷却し、濾過し、水洗し、必要に応じて、解砕・篩分することにより、所望のトナーを得ることができる。なお、親水性無機分散剤として、例えば、炭酸カルシウム 20 あるいはリン酸三カルシウム等が使用された場合には、懸濁液に塩酸あるいは水酸化ナトリウム等を添加して形成されたトナー-粒子表面に付着している親水性無機分散剤を溶解させるのが好ましい。

【0025】本発明においては、得られるトナーは、粒子径が制御された球形の形状を有するものであるが、特に体積平均粒子径が3〜9μmの範囲に制御されたものが好ましい。

【0026】 【実施例】 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に何等限定されるものではない。以下の、説明において「部」はすべて「重量部」を意味する。また、粒子径およびその分布の測定に関しては、コーンカウンター-TA2型 (コーンカウンター) を用いて行った。

実施例1

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート樹脂 85g (共重合比80:20、三洋化成社製) (Mn=9000、Mw=120000、Tg=62℃) ポリエチレンワックス微粉末 (分子重8000) 5g (商品名:800P、三井石油化学社製) カーボンブラック (BPL、キャボット社製) 10g 顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製) 2g 酢酸エチル 300g

投入し、ホモミキサーによって3時間分散処理した。その後、ウェーターバス中に投入し、1規定濃度800gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ (比表面積換算12nm²) 0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフレイトキアと

* 【0028】 比較例1

実施例1における炭酸カルシウムを、BET比表面積8m²/gのものに変更した以外は、同一の条件でトナーを製造したところ、得られたトナーの体積平均粒子径は12.5μmであり、5μm以下の数百分率は17.5%であり、20μm以上の体積百分率は5.2%であり、広い粒径分布を有していた。このトナーを用いて同様に連続性試験を実施したところ、5枚枚写後には背景汚れと濃度低下が認められ、現像剤中のトナー濃度が3.8%まで増加していた。

【0029】 比較例2

また、BET比表面積18m²/gで表面被覆処理を行っていない炭酸カルシウムを用いて実施例1と同様の条件でトナーを製造したところ、得られたトナーの体積平均粒子径は14.5μmであり、5μm以下の数百分率は13.5%であり、20μm以上の体積百分率は7.4%であり、広い粒径分布を有していた。また、解砕後、43μm網上に残留するものが40%以上あり、収率が著しく低下した。

* 20 【0030】 実施例2

ポリエステル樹脂 (ビスフェノール系樹脂、花王社製) 180g (Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃) カーボンブラック (BP1300、キャボット社製) 20g 顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製) 2g 酢酸エチル 300g

5:95の重量比で混合して現像剤を得た。この現像剤について、攪拌機 (Vivace500改修機、富士ゼロックス社製) によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは98.0%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して連続性試験を行ったところ、10枚枚写を行った後も画質は良好であった。

【0032】 比較例3

実施例2におけるリン酸三カルシウムを、BET比表面積55m²/gのものに変更した以外は、同一の条件でトナーを製造したところ、得られたトナーの体積平均粒子径は4.5μmであったが、電子顕微鏡による断面観察の結果、塩酸添加洗浄後もトナー中にリン酸三カルシウム粒子が残留していることが判明した。このトナーに疎水性シリカ (比表面積換算12nm²) 0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフレイトキアと同様に混合して現像剤を得た後、実施例2と同様の連続性試験を行ったところ、7枚枚の複写でやや画質低下の低下が認められた。

【0033】 実施例3

ポリエステル樹脂 (ビスフェノール系樹脂、花王社製) 180g (Mn=4000、Mw=30000、Tg=62℃) カーボンブラック (BP1300、キャボット社製) 10g 顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製) 1g

%であって、非常に狭い粒径分布を有するものであった。またその形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、僅かに一部分凹陥を有する規則性のない球形を示すものであることが確認された。

【0027】その後、ウェーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定濃度500gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ (比表面積換算12nm²) 0.6%を添加し、また、平均粒径65μmのフレイトキアと5:95の重量比で混合して現像剤を得た。この現像剤について、ブラシクリーニング機を設けた複写機 (Vivace500改修機、富士ゼロックス社製) によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは99%の転写効率を示した。また、球形トナーについて繰り返し使用して、連続性試験を行ったところ、15枚枚写を行って、連続性試験は良好であり、現像剤中のトナー-疎雑微粉を定量化したところ、初期の状態で殆ど殆どが著しく低下した。

* 20 【0030】 実施例2

ポリエステル樹脂 (ビスフェノール系樹脂、花王社製) 180g (Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃) カーボンブラック (BP1300、キャボット社製) 20g 顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製) 2g 酢酸エチル 300g

上記組成の成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、グリセリン20%およびメタクリル酸 (数平均分子量3000) 1%で被覆したBET比表面積30m²/gのリン酸三カルシウム (リン酸ナトリウムと塩化カルシウムから生成して作製) 0.6%を含む水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって3時間分散処理した。その後、200gの純水中に投入し、ウェーターバスにおいて70℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径5.2μmのほぼ球形の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、4μm以下の数百分率が12.5%であり、20μm以上の体積百分率が0%であって、非常に狭い粒径分布を有するものであった。

【0031】その後、ウェーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定濃度800gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ (比表面積換算12nm²) 0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフレイトキアと

ポリエステル樹脂 (ビスフェノール系樹脂、花王社製) 180g (Mn=4000、Mw=30000、Tg=62℃) カーボンブラック (BP1300、キャボット社製) 10g 顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製) 1g

上記組成の成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリメタクリル酸(数平均分子量3000)で被覆したBET比表面積300m²/gのリン酸三カルシウム(リン酸ナトリウムと塩化カルシウムから合成して作製)0.6%を含む水溶液400gに投入し、ホモキサーによって7分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターパス中において70℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径8.2μmのほぼ球形の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、4μm以下の数百分率が14.5%であり、20μm以上の体積百分率が0%であって、実施例2に比べるとやや広い粒径分布を有するものになったが、問題のない範囲であった。

【0034】その後、ウォーターパス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸800gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ(比表面積換算径12nm)0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフエライトキャリアと5:9.5の重量比で混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機(Vivace500改修機、富士ゼロックス社製)によって転写効率の評価を行ったところ

ろ、この球形トナーは97.3%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して通称進行試験を行ったところ、8万枚コピーを行った後も画質は良好であった。

【0035】

【発明の効果】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた超微粉をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの疎水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させるから、形成されるトナー粒子の合一化が阻止されると共に、粒径分布の制御が容易になり、狭い粒径分布の球形トナーを得ることができる。また、トナーに離型剤を内添した場合には、離型剤が懸濁粒子表面に露出するのを効果的に制御することができ、例えば、パラフィンワックスなどの疎水性離型剤を使用した場合、分散時粒子内部に取り込まれて最終的に粒子表面への露出を殆どなくすることができる。したがって、本発明の方法によって得られる静電複写機用トナーは、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニンク性と、キャリアおよび融剤体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能である。